

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-204958  
(P2002-204958A)

(43) 公開日 平成14年7月23日 (2002.7.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 29/74	Z A B	B 0 1 J 29/74	Z A B A 4 D 0 0 2
B 0 1 D 53/72		29/12	A 4 D 0 4 8
53/94		29/22	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 29/12		29/44	A
29/22		37/03	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-2957(P2001-2957)

(22) 出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 中村 雅紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

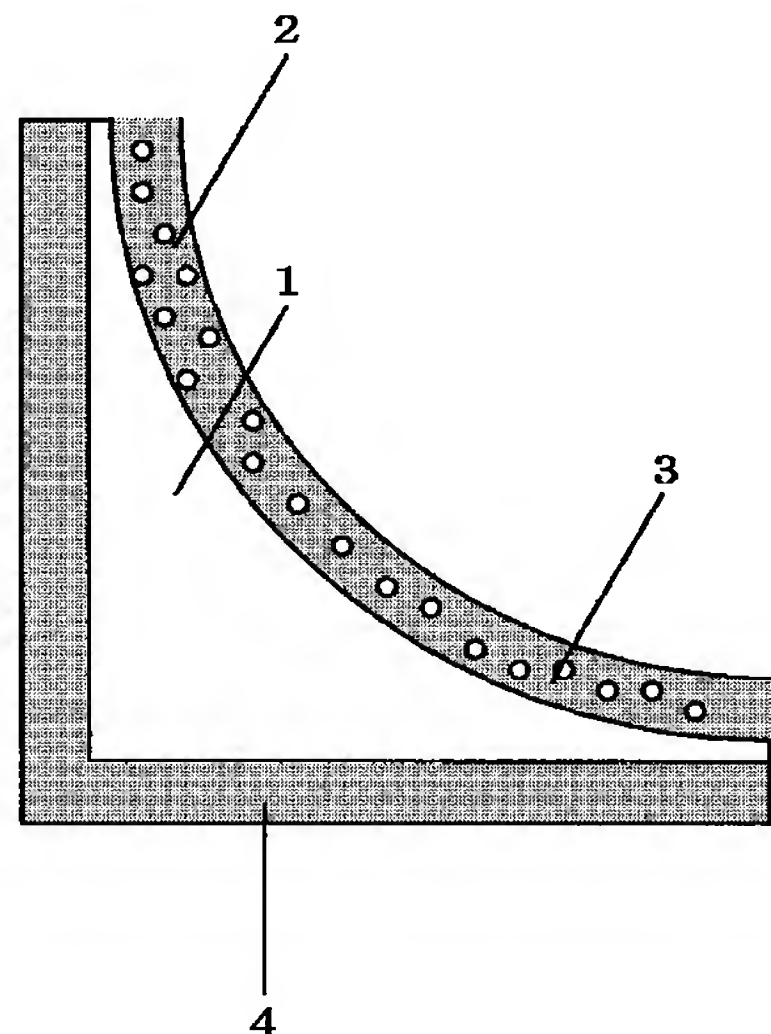
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒に付着した硫黄の脱離処理が容易で、特に酸素過剰領域（リーン域）でのNO<sub>x</sub>浄化効率が良い排気ガス浄化触媒を提供すること。

【解決手段】 HC吸着材を含む第1層（1）上にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含む第2層（2）を積層してなり、第2層（2）が、Rh、Pd及びPtなどと結晶子径が250Å以下であるアルカリ化合物（3）とを含有する排気ガス浄化触媒である。Rh、Pd及びPtなどをアルミナに担持した粉末を、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含む水溶性塩の水溶液に混合したスラリーのpHを7.0～12.0に調整し、スラリー粒径を0.1～5μmとして第1層上に積層し、100～300℃で乾燥し、400～700℃で焼成して排気ガス浄化触媒を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 HC吸着材を含む第1層上にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含む第2層を積層して成る排気ガス浄化触媒であって、

上記第2層が、ロジウム、パラジウム及び白金から成る群より選ばれた少なくとも1種の触媒貴金属と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むアルカリ化合物と、を含有し、

該アルカリ化合物の結晶子径が250Å以下であることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項2】 上記アルカリ化合物が、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項3】 上記アルカリ化合物が、次の一般式  $Ba_x Mg_y (CO_3)_2$

(式中のx及びyは各元素の原子比率であり、 $x=0.5\sim1.999$ 、 $y=0.001\sim1.5$ 、且つ $x+y=2.0$ を示す)で表される炭酸塩であることを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項4】 上記アルカリ化合物の酸化物換算重量が、触媒容量1L当り1～50gであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化触媒を製造する方法であって、ロジウム、パラジウム及び白金から成る群より選ばれた少なくとも1種の触媒貴金属をアルミナに担持した粉末を、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む水溶性塩の水溶液に混合してスラリーとし、このスラリーのpHを7.0～12.0の範囲になるように調整した後、スラリー中の粒子の平均粒径を0.1～5μmとして上記第1層上に積層し、100～300℃で乾燥し、400～700℃で焼成して上記第2層を形成することを特徴とする排気ガス浄化触媒製造方法。

【請求項6】 上記アルカリ土類金属が、バリウム及び／又はマグネシウムであることを特徴とする請求項5記載の排気ガス浄化触媒製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車(ガソリン、ディーゼル)、ボイラーなどの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を浄化する排気ガス浄化触媒及びその製造方法に係り、特に酸素過剰領域でのNO<sub>x</sub>浄化に着目した排気ガス浄化触媒及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題、地球温暖化

問題から、低燃費自動車の要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排ガス雰囲気は理論空燃状態に比べ酸素過剰雰囲気(リーン)となるが、リーン域で通常の三元触媒を適用させた場合、過剰な酸素の影響からNO<sub>x</sub>浄化作用が不十分となるという問題があった。このため、酸素が過剰となってもNO<sub>x</sub>を浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】また、近年、エンジン始動時、触媒が十分に活性しない温度域で排出されるHCを除去する技術も注目されている。酸素過剰下でNO<sub>x</sub>を浄化できる触媒と低温時にHCを除去できる触媒の両方を同時に搭載することにより、両触媒の機能を発現させることができるが、排圧が上昇し、燃費の悪化を招いてしまうことがあった。そこで、これら2つの機能を満たす1つの触媒の必要性が高まってきた。

【0004】従来から、リーン域のNO<sub>x</sub>を浄化する触媒は種々提案されており、例えば白金(Pt)とランタン(La)を多孔質担体に担持した触媒(特開平5-168860号公報)に代表されるように、リーン域でNO<sub>x</sub>を吸収し、ストイキ時にNO<sub>x</sub>を放出させ浄化する触媒が提案されている。また、ゼオライト含む触媒(特開平11-47596号公報)に代表されるように、低温時にHCを浄化する触媒が提案されている。これら2つの触媒の機能を1つの触媒で満たせるようにするには、例えば、HC吸着材であるゼオライト層の上に貴金属とNO<sub>x</sub>吸着材であるアルカリを含む層をのせ、上層でNO<sub>x</sub>の浄化、下層ゼオライトで低温HCの吸収を行わせる触媒がある。このような触媒を作る場合、まず、耐熱性無機担体にゼオライト層をコーティングし、続いて、貴金属を含むアルミナ層をコーティングして、最後にアルカリ等を含浸する方法がとられる。しかし、この方法では、アルカリがゼオライト層に60～80%程度も吸収されてしまい、ゼオライト層のHC吸収機能が十分に発現できなくなるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記問題の対応策として、例えば、炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)のような固体のアルカリを用い、これと貴金属とアルミナを混合してスラリー化し、ゼオライト層の上にコーティングする方法が考えられる。この方法をとることにより、確かにゼオライト層へのアルカリの吸収が20%程度に抑えられる。しかしながら、アルカリに固体を使うので、アルカリの結晶子径が大きくなり、リーン時のNO<sub>x</sub>吸収性能が悪化することがあった。また、同時に燃料及び潤滑油内に含まれる硫黄によりアルカリが被毒を受け、NO<sub>x</sub>吸収能が低下する(硫黄被毒)ことがあった。

【0006】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、触媒に付着した硫黄の脱離処理が容易で、特に酸素

過剰領域（リーン域）でのNO<sub>x</sub>浄化効率が良い排気ガス浄化触媒を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点に鑑み鋭意研究した結果、HC吸着材層に、触媒貴金属と、所定の結晶子径を有するアルカリ化合物とを含むNO<sub>x</sub>浄化触媒成分層を積層し、硫黄成分の脱離性能とNO<sub>x</sub>吸収性能を両立させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の排気ガス浄化触媒は、HC吸着材を含む第1層上にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含む第2層を積層して成る排気ガス浄化触媒であって、上記第2層が、ロジウム、パラジウム及び白金から成る群より選ばれた少なくとも1種の触媒貴金属と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むアルカリ化合物と、を含有し、該アルカリ化合物の結晶子径が250Å以下であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の排気ガス浄化触媒の好適形態は、上記アルカリ化合物が、次の一般式



（式中のx及びyは各元素の原子比率であり、x=0.5～1.999、y=0.001～1.5、且つx+y=2.0を示す）で表される炭酸塩であることを特徴とする。

【0010】更に、本発明の排気ガス浄化触媒の他の好適形態は、上記アルカリ化合物の酸化物換算重量が、触媒容量1L当り1～50gであることを特徴とする。

【0011】更にまた、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法は、上記排気ガス浄化触媒を製造する方法であって、ロジウム、パラジウム及び白金から成る群より選ばれた少なくとも1種の触媒貴金属をアルミナに担持した粉末を、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む水溶性塩の水溶液に混合してスラリーとし、このスラリーのpHを7.0～12.0の範囲になるように調整した後、スラリー中の粒子の平均粒径を0.1～5μmとして上記第1層上に積層し、100～300℃で乾燥し、400～700℃で焼成して上記第2層を形成することを特徴とする。

#### 【0012】

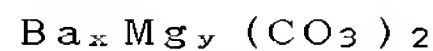
【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化触媒について詳細に説明する。なお、本明細書において「％」は、特記しない限り質量百分率を示す。

【0013】本発明の排気ガス浄化触媒は、HC吸着材を含む第1層上にNO<sub>x</sub>浄化触媒成分を含む第2層を積層して成る。代表的には、図1に示すように、ハニカム担体4に形成したHC吸着材層1の上に、アルカリ化合物3を含むNO<sub>x</sub>触媒成分層2を積層して成る触媒を例示でき、低温でのHC浄化と酸素過剰雰囲気下でのNO<sub>x</sub>浄化とを両立する排気ガス浄化触媒である。上記第2\*

$$(\text{結晶子径}) = \lambda / ((\text{半値幅} \times 3.14 / 180) \times \cos \theta) \cdots (1)$$

\*層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）又は白金（Pt）、及びこれらの任意の組合せに係る触媒貴金属と、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むアルカリ化合物と、を含有して成る。なお、ここでアルカリ化合物は、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物及びこれらの複合化合物を示し、第2層の表面に偏ることなく分散していることが、NO<sub>x</sub>浄化能の向上の面から望ましい。また、かかるアルカリ化合物としては、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、セシウム（Cs）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）又はバリウム（Ba）、及びこれらの任意の組合せにかかる元素を含む化合物、例えばNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>及びBaCO<sub>3</sub>などを使用することが好ましく、NO<sub>x</sub>吸収能をより向上させることができる。上記第1層が含有するHC吸着材としては、代表的にはFAU型ゼオライト、MFI型ゼオライト、MOR型ゼオライト及びβゼオライトなどを用いることができ、これらは低温時でも優れたHC吸着能を示すので有効である。

【0014】更に、上記アルカリ化合物としては、次の一般式



（式中のx及びyは各元素の原子比率であり、x=0.5～1.999、y=0.001～1.5、且つx+y=2.0を示す）で表される炭酸塩を用いることが好ましい。この場合は、アルカリ化合物としての安定性が向上し、熱により化合物の結晶子径が大きくなることを防止でき、所望の結晶子径（250Å以下）のまま保持することができる。なお、これはXRDにより確認できる。

【0015】更にまた、NO<sub>x</sub>吸収材としてアルカリ金属やアルカリ土類金属を用いると、NO<sub>x</sub>吸収材がS被毒を受けNO<sub>x</sub>吸収能が低下してしまうという大きな問題がある。本発明では、上記アルカリ化合物（主に炭酸塩など）の結晶子径を小さくすることにより、かかるS被毒の解除を容易にした。即ち、上記アルカリ化合物の結晶子径を250Å以下とすることで、S被毒によってできるアルカリ金属やアルカリ土類金属の硫酸塩の分解が容易となり、S被毒が容易に解除される。一方、アルカリ化合物の結晶子径が250Åを超えると、S脱離性能が不十分になる。なお、通常の場合浸法で得られるアルカリ化合物の結晶子径は280～300Åとなるが、後述する本発明の製造方法で得られる排気ガス浄化触媒では、アルカリ化合物の結晶子径が250Å以下であることをXRDにより確認している。

【0016】ここで、「結晶子」とは、単一の結晶形が同一の方向性を持つ集合体をいい、結晶子径はXRDピークの半値幅とθを使い、次のシェラーの式（1）により求められるものである（図2及び図3参照）。



【0017】また、上記アルカリ化合物の酸化物換算重量は、触媒容量1 L当り1～50 gであることが好ましく、このときは浄化効果が特に大きくなり易い。1 g未満ではアルカリ化合物の作用が十分に得られないことがあり、また、50 gを超えて添加しても有意な増量効果が得られにくく、触媒貴金属の熱劣化を進めてしまう。

【0018】上述した本発明の排気ガス浄化触媒は、各種形状で使用でき、耐火性無機担体に担持して用いることができる。例えば、コーディエライト等のセラミックやフェライト系ステンレス等の金属で構成されるハニカム構造体などの一体構造型担体（モノリス担体）に担持して用いるのが望ましい。

【0019】また、第1層、第2層及び担体は、高温下の使用に鑑み、高い耐熱性を有することが望ましい。従って、従来から三元触媒で用いられているセリア、ジルコニア、ランタン、バリウム等、貴金属及びアルミナなどの耐熱性を向上させる材料などを適宜添加してもよい。

【0020】次に、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法について詳細に説明する。かかる排気ガス浄化触媒の製造方法では、まず、担体にHC吸着材を含む第1層を形成した後、Rh、Pd又はPt、及びこれらの任意の組合せに係る触媒貴金属をアルミナに担持した粉末を、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む水溶性塩の水溶液に混合して、第2層の構成材料であるスラリーとする。このように、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を第2層を構成するスラリー中に混ぜ込むことにより、HC吸着材へのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の進入を低減し、HC吸着能力の低下を抑制する。具体的には、HC吸着材へのアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の進入は、含浸法では約60～80％になるが、本製造方法では20％程度に抑えることが可能である。また、アルカリ化合物（主に炭酸塩など）の結晶子径を後述のように小さくすることができ、S被毒によってできるアルカリ金属やアルカリ土類金属の硫酸塩の分解が容易となる。

【0021】次いで、上記スラリーのpHを7.0～12.0の範囲になるように調整した後、スラリー中の粒子の平均粒径を0.1～5  $\mu\text{m}$ として上記第1層上に積層し、100～300℃で乾燥し、400～700℃で焼成して上記第2層を形成することにより、上述の排気ガス浄化触媒が得られる。このように、上記スラリーのpHを7.0～12.0とすることにより、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属がスラリー中に析出して、アルカリ化合物の結晶子径が大きくなることが防止される。また、スラリー中の粒子の平均粒径が0.1～5  $\mu\text{m}$ となるまで粉砕することで、所望の結晶子径（250 Å以下）を有するアルカリ化合物が排気ガス浄化触媒に含有される。更に、上記乾燥温度が100℃未満であると十分な乾燥効果が得られず、また、300℃

を超えると高温過ぎてコート層がひび割れ剥がれてしまう。更にまた、焼成温度が400℃未満では貴金属やアルカリの塩が分解されないため所望の浄化性能が発現せず、700℃を超えると高温過ぎて貴金属やアルカリの結晶子径が大きくなり所望の浄化性能が発現しない。

【0022】また、上記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むアルカリ化合物の形態としては、炭酸塩、酸化物及び水酸化物などとするのが望ましい。更に、上記アルカリ土類金属としては、バリウム（Ba）及び／又はマグネシウム（Mg）を用いることが好ましい。更にまた、本発明の排気ガス浄化触媒は、空燃比A/Fが酸素過剰であるとき（リーン時）にNO<sub>x</sub>を吸着し、理論空燃比であるとき（リッチ時）又は燃料過剰であるとき（ストイキ時）に吸着したNO<sub>x</sub>を還元することができるが、このときの内燃機関等における作動空燃比は、20～50及び10.0～14.6であることが望ましく、この範囲であるとNO<sub>x</sub>を効率良く浄化できる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】（実施例1）

<第1層>HC吸着材として $\beta$ ゼオライト用い、該HC吸着材、シリカゾル及び水を磁性ボールミルに投入し、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は3  $\mu\text{m}$ であった。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体（1.7 L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層200 g/Lを担持して第1層を形成した。

【0025】<第2層>ジニトロジアンミンPt水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末A）を得た。この粉末のPt濃度は1.5％であった。硝酸Rh水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末（粉末B）を得た。この粉末のRh濃度は2.0％であった。粉末A、粉末B、アルミナ、酢酸Ba溶液及び水を磁性ボールミルに投入しpHを9に調整した後、混合粉砕してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は3  $\mu\text{m}$ であった。このスラリー液を第1層上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層150 g/Lを担持して第2層を形成し、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、このとき、炭酸Baの結晶子径は240 Åであった。また、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0026】（実施例2）HC吸着材の $\beta$ ゼオライトをMFI型ゼオライトとした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、

表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0027】(実施例3) HC吸着材の $\beta$ ゼオライトをMOR型ゼオライトとした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0028】(実施例4) HC吸着材の $\beta$ ゼオライトをFAU型ゼオライトとした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0029】(実施例5) 第2層を形成するスラリー中の酢酸Baを酢酸Naに変えた以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0030】(実施例6) 第2層を形成するスラリー中の酢酸Baを酢酸Caに変えた以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0031】(実施例7) 第2層を形成するスラリー中の酢酸Baを酢酸Kに変えた以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0032】(実施例8) 第2層を形成するスラリー中の酢酸Baを炭酸Csに変えた以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0033】(実施例9) 第2層を形成するスラリー中の酢酸Baを酢酸Mgに変えた以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0034】(実施例10) 第2層を形成するスラリー粒径を $4.5\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0035】(実施例11) 第2層を形成するスラリー粒径を $1.5\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0036】(実施例12)

<第1層>HC吸着材として $\beta$ ゼオライト用い、該HC吸着材と、シリカゾル、水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は $3\mu\text{m}$ であった。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.7L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて $130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、コート層 $200\text{g/L}$ を担持して第1層を形成した。

【0037】<第2層>ジニトロジアンミンPt水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末A)を得た。この粉末のPt濃度は1.5%であった。硝酸Rh水溶液を

アルミナに含浸し、乾燥後空气中 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末のRh濃度は2.0%であった。粉末A、粉末B、アルミナ、酢酸Ba溶液、酢酸Mg溶液、水を磁性ボールミルに投入しpHを9に調整した後、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は $3\mu\text{m}$ であった。このスラリー液を第1層上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて $130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、コート層 $150\text{g/L}$ を担持して第2層を形成し、本例の排気ガス浄化触媒を得た。このとき、炭酸Baの結晶子径は $230\text{\AA}$ であった。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0038】(比較例1)

<第1層>HC吸着材として $\beta$ ゼオライト用い、該HC吸着材、シリカゾル及び水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は $3\mu\text{m}$ であった。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.7L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて $130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、コート層 $200\text{g/L}$ を担持して第1層を形成した。

【0039】<第2層>ジニトロジアンミンPt水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末A)を得た。この粉末のPt濃度は1.5%であった。硝酸Rh水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末のRh濃度は2.0%であった。粉末A、粉末B、アルミナ及び水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリーのメディアン径は $3\mu\text{m}$ であった。このスラリー液を第1層上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて $130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、コート層 $150\text{g/L}$ を担持した。該触媒に酢酸Baを含浸し、 $130^\circ\text{C}$ で乾燥した後、 $400^\circ\text{C}$ で1時間焼成し、 $30\text{g/L}$ を担持して第2層を形成し、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0040】(比較例2) 第2層を形成するスラリー粒径を $7\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0041】(比較例3) 第2層を形成する焼成温度を $800^\circ\text{C}$ とした以外は、実施例1と同様の操作を繰返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。なお、表2に第1層及び第2層の組成を示す。

【0042】(試験例1: 耐久後の転化率)

・耐久方法

排気量 $4400\text{cc}$ のエンジンの排気系に上記各例で得られた排気ガス浄化触媒を装着し、国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を $650^\circ\text{C}$ とし、50時間

運転した。

・評価方法

排気量2000ccのエンジンの排気系に上記触媒を装着して、11モードで走行し、排気浄化率を求めた。この評価結果を表1に示す。

【0043】(試験例2：S脱離処理後の転化率)

・耐久方法

排気量4400ccのエンジンの排気系に上記各例で得られた排気ガス浄化触媒を装着し、国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を650℃とし、50時間

運転した。その後、S被毒処理(S濃度300ppmの

ガソリンを使用し、触媒入口温度を350℃とし、5h\*

\* r運転)を行った後、S脱離処理(国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を650℃とし、30分運転)を行った。

・評価方法

排気量2000ccのエンジンの排気系に上記触媒を装着して、リーン(A/F=20)10sec→リッチ(A/F=11.0)2sec→ストイキ(A/F=14.7)5secの運転を行い、この区間における排気浄化率を求めた。入口温度は350℃とした。この評価結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

	耐久後				S脱離処理後		
	11モードHC	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
実施例1	92	95	98	82	96	97	77
実施例2	90	96	97	81	96	97	76
実施例3	90	96	98	81	97	97	76
実施例4	87	95	98	80	96	98	76
実施例5	92	94	97	85	96	98	76
実施例6	92	96	98	82	95	97	76
実施例7	91	93	97	88	95	97	73
実施例8	91	93	97	88	96	98	70
実施例9	92	96	98	80	95	97	72
実施例10	91	94	98	82	96	97	76
実施例11	92	96	98	83	96	98	78
実施例12	92	97	98	81	96	97	79
比較例1	83	95	95	80	96	96	53
比較例2	91	95	97	75	95	97	50
比較例3	85	93	93	70	86	92	51

【0045】

※ ※【表2】

1 1

1 2

	HC 吸着材	NO <sub>x</sub> 吸着材	スラリー粒径 ( $\mu\text{m}$ )	第二触媒層焼成 温度( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例 1	$\beta$ ゼオライト	Ba	3	400
実施例 2	MFI 型ゼオライト	Ba	3	400
実施例 3	MOR 型ゼオライト	Ba	3	400
実施例 4	FAU 型ゼオライト	Ba	3	400
実施例 5	$\beta$ ゼオライト	Na	3	400
実施例 6	$\beta$ ゼオライト	Ca	3	400
実施例 7	$\beta$ ゼオライト	K	3	400
実施例 8	$\beta$ ゼオライト	Cs	3	400
実施例 9	$\beta$ ゼオライト	Mg	3	400
実施例 10	$\beta$ ゼオライト	Ba	4.5	400
実施例 11	$\beta$ ゼオライト	Ba	1.5	400
実施例 12	$\beta$ ゼオライト	Ba,Mg	3	400
比較例 1	$\beta$ ゼオライト	Ba	3	400
比較例 2	$\beta$ ゼオライト	Ba	7	400
比較例 3	$\beta$ ゼオライト	Ba	3	800

【0046】表1より、本発明の好適範囲内である実施例1～12で得られた排気ガス浄化触媒は、比較例1～3で得られた排気ガス浄化触媒に比べて、耐久後及びS脱離処理後の浄化性能が優れており、現時点では特に実施例12が11モードのHC転化率、S脱離処理後のNO<sub>x</sub>転化率ともに最も良好であることがわかる。また、実施例の排気ガス浄化触媒は、特にS脱離処理後のNO<sub>x</sub>の浄化率がよいことがわかる。

【0047】以上、本発明を好適実施例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。例えば、本発明の排気ガス浄化触媒は、HC吸着層の上の第2層を更に2層に分け、上層にRh、Ptを含む層、下層にPtを含む層のようにもできる。

【0048】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、HC吸着材層に、触媒貴金属と、所定の結晶子径を\*

\*有するアルカリ化合物とを含むNO<sub>x</sub>浄化触媒成分層を積層し、硫黄成分の脱離性能とNO<sub>x</sub>吸収性能を両立させることとしたため、触媒に付着した硫黄の脱離処理が容易で、特に酸素過剰領域（リーン域）でのNO<sub>x</sub>浄化効率が良好な排気ガス浄化触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】排気ガス浄化触媒の積層構造の一部分を示す断面図である。

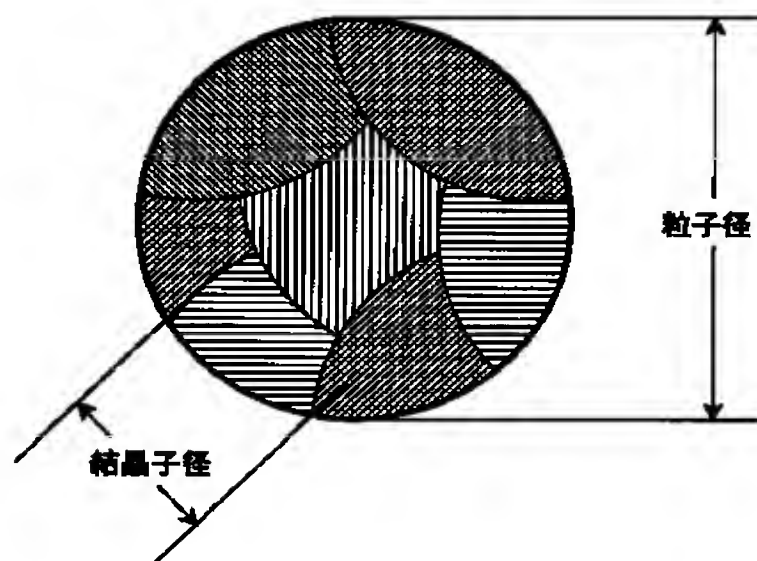
【図2】粒子径及び結晶子径の概略を示す図である。

【図3】X線回折ピークを示す図である。

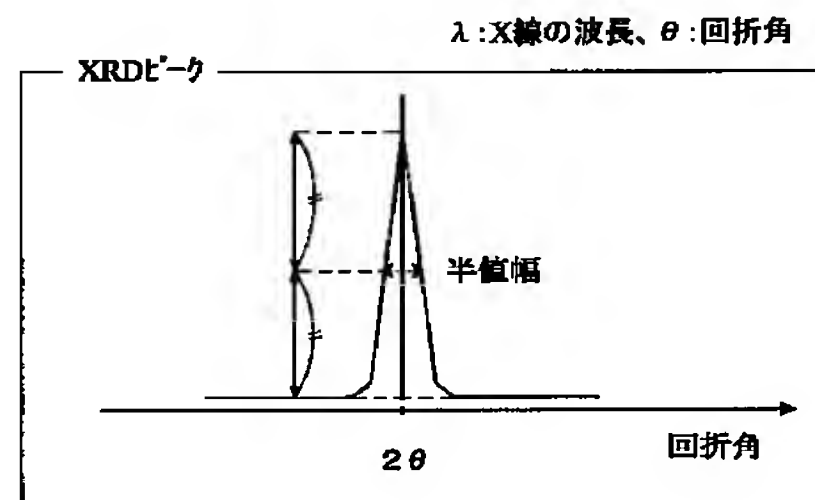
【符号の説明】

- 1 第1層（HC吸着材層）
- 2 第2層（NO<sub>x</sub>触媒成分層）
- 3 アルカリ化合物
- 4 ハニカム担体

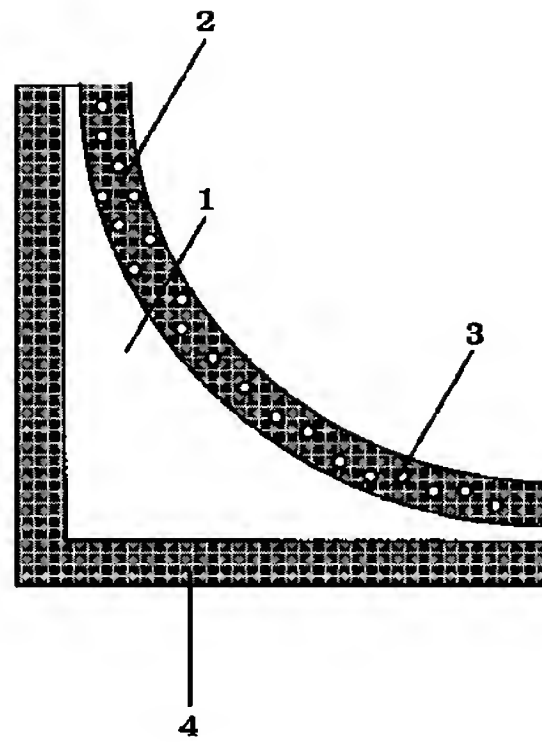
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J	29/44	B 0 1 D	1 2 0 D
	37/03		1 0 2 H
			1 0 4 A

(72)発明者 山本 伸司  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
 自動車株式会社内

F ターム(参考) 4D002 AA34 AC10 BA04 CA07 DA45  
 DA46  
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07  
 BA01X BA02X BA03X BA06X  
 BA10X BA11X BA14X BA15X  
 BA30X BA31Y BA33X BA41X  
 BA45Y BB02 BB16 EA04  
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
 BA02A BA02B BA07A BA07B  
 BA13A BA13B BB02A BB02B  
 BB04A BB04B BB16A BC01A  
 BC02A BC02B BC03A BC03B  
 BC06A BC06B BC08A BC09A  
 BC09B BC10A BC10B BC13A  
 BC13B BC71A BC71B BC72A  
 BC75A BC75B CA02 CA03  
 CA09 EA19 EC28 ED07 EE06  
 FA03 FB06 FB08 FB15 FB30  
 FB57 FC07 FC08 FC09 ZA03A  
 ZA03B ZA06A ZA06B ZA10A  
 ZA10B ZA19A ZA19B



**PAT-NO:** JP02002204958A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2002204958 A  
**TITLE:** EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND  
PRODUCTION METHOD OF THE SAME  
**PUBN-DATE:** July 23, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NAKAMURA, MASAKI	N/A
SUGA, KATSUO	N/A
YAMAMOTO, SHINJI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NISSAN MOTOR CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2001002957  
**APPL-DATE:** January 10, 2001

**INT-CL (IPC):** B01J029/74 , B01D053/72 , B01D053/94 , B01J029/12 ,  
B01J029/22 , B01J029/44 , B01J037/03

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an exhaust gas cleaning catalyst capable of easily isolating sulfur adhering thereto and having a high NO<sub>x</sub> removal efficiency especially in excess oxygen region (lean region).

**SOLUTION:** The exhaust cleaning catalyst comprises a first layer (1) containing a HC adsorbent, a second layer (2) containing NO<sub>x</sub> cleaning-up catalytic component on the first layer, and an alkali compound (3) with a crystal diameter of 250 Å and contained in the second layer (2) together with Rh, Pd, and Pt. The catalyst is produced by producing a slurry by mixing a powder of alumina carrying Rh, Pd, and Pt with an aqueous solution of a water soluble salt of alkali metals or alkali earth metals, adjusting the pH at 7.0 to 12.0, adjusting the slurry particle diameter to be

0.1 to 5  $\mu$  m, depositing it on the first layer, drying at a temp. of 100-300°C, and firing at a temp. of 400-700°C.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO